

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-055456

(43)Date of publication of application : 20.02.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G08G 77/24

G08K 5/00

G08L 83/08

G03F 7/004

G03F 7/075

G03F 7/40

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-159834

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 29.05.2001

(72)Inventor : HATAKEYAMA JUN
TAKAHASHI TOSHIKI
ISHIHARA TOSHINOBU
WATANABE ATSUSHI
KUBOTA TORU
KAWAI YOSHIO

(30)Priority

Priority number : 2000165884
2000165895

Priority date : 02.06.2000
02.06.2000

Priority country : JP

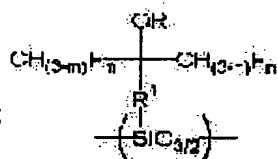
JP

(54) HIGH MOLECULAR COMPOUND, RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist material sensitive to high energy beams, excellent in sensitivity and resolution at ≤ 200 nm, particularly ≤ 170 nm wavelength and excellent also in plasma etching resistance.

SOLUTION: The resist material contains a high molecular compound having repeating units of formula (1) (where R₁ is a 1-20C linear, branched or cyclic divalent hydrocarbon group and may be a bridged cyclic hydrocarbon group; R is H or an acid labile group; $0 \leq m \leq 3$; $0 \leq n \leq 3$; and $1 \leq m+n \leq 6$). Since the resist material has low absorption particularly at the wavelength of F2 excimer laser light for exposure and can easily form a fine pattern perpendicular to a substrate, it is suitable for use as a fine pattern forming material for the production of VLSI(very large scale integrated circuit).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-55456

(P2002-55456A)

(43)公開日 平成14年2月20日(2002.2.20)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマート* (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 6 0 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 G 77/24 | | C 0 8 G 77/24 | 2 H 0 9 6 |
| C 0 8 K 5/00 | | C 0 8 K 5/00 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 83/08 | | C 0 8 L 83/08 | 4 J 0 3 5 |
| G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/004 | 5 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-159834(P2001-159834)

(22)出願日 平成13年5月29日(2001.5.29)

(31)優先権主張番号 特願2000-165884(P2000-165884)

(32)優先日 平成12年6月2日(2000.6.2)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願2000-165895(P2000-165895)

(32)優先日 平成12年6月2日(2000.6.2)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 高橋 俊明
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74)代理人 100079304
弁理士 小島 隆司 (外1名)

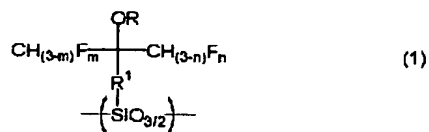
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57)【要約】

【解決手段】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、R¹は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の炭化水素基であり、有橋環式炭化水素基であってもよい。Rは水素原子又は酸不安定基であり、0 ≤ m ≤ 3、0 ≤ n ≤ 3、1 ≤ m + n ≤ 6の範囲である。)

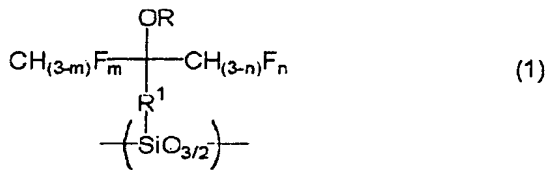
【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも

基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超L S I製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化1】



(式中、 R^1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状、環状もしくは有橋環状の2価炭化水素基であり、 R^2 は酸不安定基であり、 R^3 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 \leq r < 1$ 、 $0 \leq s < 1$ 、 $0 \leq t < 1$ 、 $0 \leq u < 1$ 、 $1 \leq m+n \leq 6$ の範囲であり、 $p+q+r+s+t+u=1$ である。)

【請求項3】 請求項1又は2記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項4】 (A) 請求項1又は2記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項5】 更に、(D) 塩基性化合物を含有する請求項4記載のレジスト材料。

【請求項6】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有する請求項4又は5記載のレジスト材料。

【請求項7】 (1) 請求項3乃至6のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項8】 請求項7において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングにより下地の加工を行う多層レジストパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

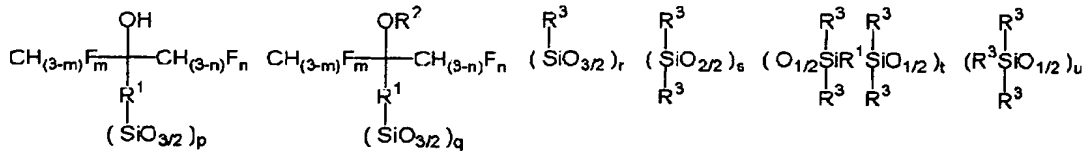
【0002】

* (式中、 R^1 は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の炭化水素基であり、有橋環状炭化水素基であってもよい。 R は水素原子又は酸不安定基であり、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $1 \leq m+n \leq 6$ の範囲である。)

【請求項2】 下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化2】

* 10



(2)

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。微細化が急速に進歩した背景には、投影レンズの高NA化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。特にi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)への短波長化は大きな変革をもたらし、0.18μmルールのデバイスの量産も可能となってきた。レジストの高解像度化、高感度化に対して、酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載)は、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィに特に主流なレジスト材料となった。

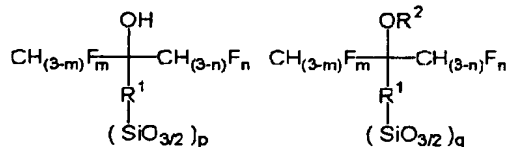
【0003】 KrFエキシマレーザー用レジスト材料は、一般的に0.3ミクロンプロセスに使われ始め、0.25ミクロンルールを経て、現在0.18ミクロンルールの量産化への適用、更に0.15ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。KrFエキシマレーザーからArFエキシマレーザー(193nm)への波長の短波長化は、デザインルールの微細化を0.13μm以下にすることが期待されるが、従来用いられてきたノボラックやポリビニルフェノール系の樹脂が波長193nm付近に非常に強い光吸収帯を有するため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。光透過性と、必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリル樹脂やシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討された(特開平9-73173号、特開平10-10739号、特開平9-230595号公報、WO97/33198)。

【0004】 更に0.10μm以下の微細化が期待できるF₂エキシマレーザー(157nm)に関しては、光透過性の確保がますます困難になり、アクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系樹脂においてもカルボニル結合を持つものは光透過性が極めて低いこと

がわかった。更にシロキサンポリマーやシルセスキオキサンポリマーの方が光透過性向上には有利であり (Critical issues in 157 nm lithography: T. M. Bloomstein et al. J. Vac. Sci. Technol. B 16 (6), Nov/Dec 1998)、このものは酸素プラズマを使った多層レジストパターンを形成するためのレジストベース樹脂として使える可能性があり、高いドライエッチング選択比を有すれば、通常のレジストに比べて薄膜化が可能なため、光透過性に対する負荷がかなり低減されと考えられる。

【0005】しかしながら、アルカリに対する溶解コントラストを上げるためにフェノール基を導入したものは波長160 nm付近に光吸収のウィンドウがあり、若干光透過性が向上するが、実用的レベルにはほど遠く、カルボン酸を導入したものはカルボニル基に基づく強い光吸収があるため更に光透過性が低下した。単層レジストにおいて、ベンゼン環に代表される炭素炭素不飽和結合とカルボニル基に代表される炭素酸素2重結合を低減することが光透過性確保のための必要条件であることが判明した (International Work Shop 157 nm Lithography MIT-LL Boston, MA May 5, 1999)。シリコン含有ポリマーは薄膜化できる分だけ単層レジストに比べて光透過性の面では確かに有利であるが、それでも解像力を上げるためには根本的に光透過性を上げる必要があった。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、波長300 nm以下、特にF₂ (157 nm)、Kr₂ (146 nm)、KrAr (134 nm)、Ar₂ (126) nmなどの真空紫外領域のエキシマレーザー及びEUV (8~13 nm) に対する透過性に優れたレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーと*



(式中、R¹ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状もしくは有橋環状の2価炭化水素基であり、R² は酸不安定基であり、R³ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、0 ≤ m ≤ 3、0 ≤ n ≤ 3、0 < p < 1、0 < q < 1、0 ≤ r < 1、0 ≤ s < 1、0 ≤ t < 1、0 ≤ u < 1、1 ≤ m+n ≤ 6の範囲であり、p+q+r+s+t+u=1である。)

【3】上記【1】又は【2】の高分子化合物を含むことを特徴とするフォトレジスト材料。

【4】(A) 上記【1】又は【2】の高分子化合物、

*して有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

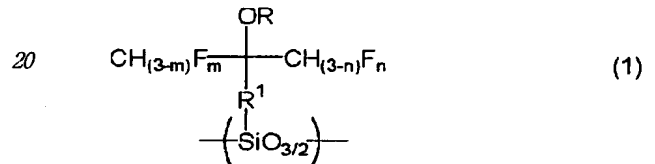
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行い、フッ素化されたアルコールが光透過性とエッチング耐性を両立できると考え、シリコン含有ポリマーへ導入することを試みた結果、部分的に酸不安定基で置換されたフッ素化されたアルコールを含む、ポリシルセスキオキサンをベースとする樹脂を用いることによって、光透過性とエッチング耐性を確保したレジスト材料が得られることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】即ち、本発明は、下記高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

【1】下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

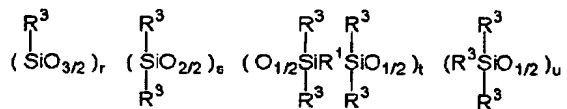
【化3】



(式中、R¹ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の炭化水素基であり、有橋環状炭化水素基であってもよい。Rは水素原子又は酸不安定基であり、0 ≤ m ≤ 3、0 ≤ n ≤ 3、1 ≤ m+n ≤ 6の範囲である。)

【2】下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物。

【化4】



(2)

(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【5】更に、(D) 塩基性化合物を含有する【4】記載のレジスト材料。

【6】更に、(E) 溶解阻止剤を含有する【4】又は【5】記載のレジスト材料。

【7】(1) 【3】乃至【6】のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300 nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現

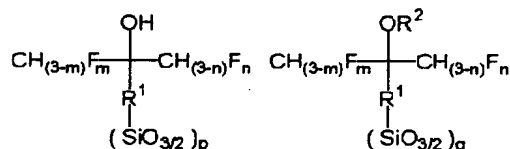
像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

〔8〕〔7〕において、パターン形成後、酸素プラズマエッチングにより下地の加工を行う多層レジストパターン形成方法。

【0009】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の高分子化合物は、下記一般式(1)又は(2)で示される繰り返し単位を有するものである。

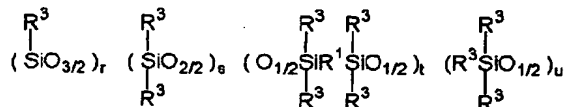
【0010】



*

【0011】

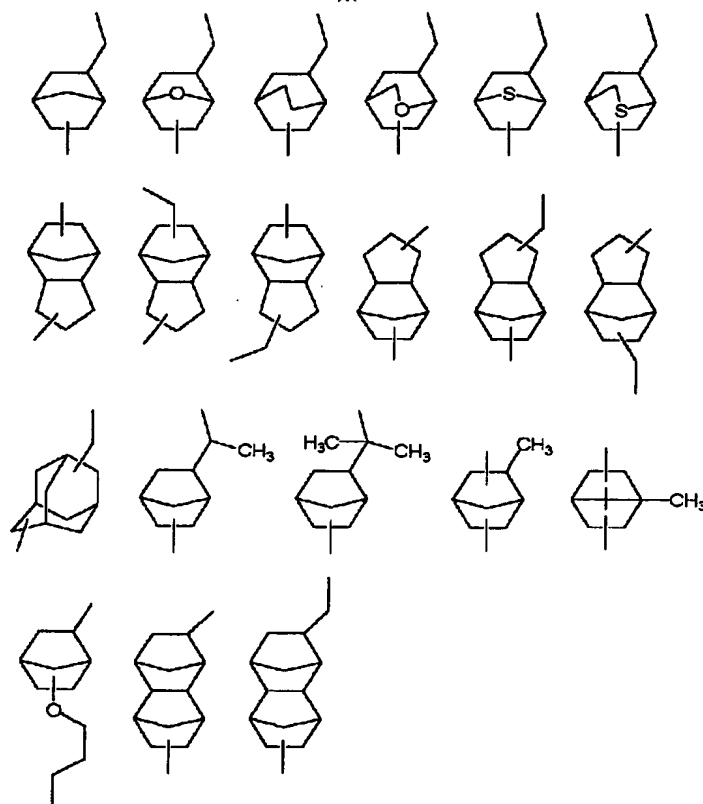
【化6】



(2)

(式中、 R^1 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の2価の炭化水素基であり、2価の有橋環状炭化水素基であってもよい。 R は水素原子又は酸不安定基、 R^2 は酸不安定基、 R^3 は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状の置換又は非置換の1価炭化水素基であり、 $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ 、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 \leq r < 1$ 、 $0 \leq s < 1$ 、 $0 \leq t < 1$ 、 $0 \leq u < 1$ 、 $1 \leq m+n \leq 6$ の範囲であり、 $p+q+r+s+t+u=1$ である。)

※



※【0012】ここで、 R^1 は炭素数1~20、好ましくは2~16の直鎖状、分岐状、環状もしくは有橋環状のアルキレン基等の2価炭化水素基である。 R^1 の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、又は以下の基が挙げられる。

【0013】

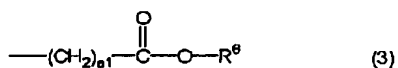
【化7】

【0014】本発明の高分子化合物において、上記 R 及び R^2 で示される酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(3)、(4)で示される基、下記式

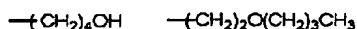
(5)で示される炭素数4~40の三級アルキル基、炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0015】

【化8】



【0016】式(3)における R^6 は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(4)で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1,1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリア*



【0019】 R^7 と R^8 、 R^7 と R^9 、 R^8 と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^7 、 R^8 、 R^9 はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

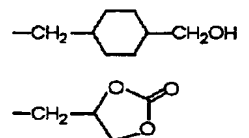
【0020】上記式(3)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-

*ルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキサン-5-イル基等が挙げられる。 $a1$ は0~6の整数である。

【0017】式(4)における R^7 、 R^8 は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等を例示できる。 R^9 は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0018】

【化9】



2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

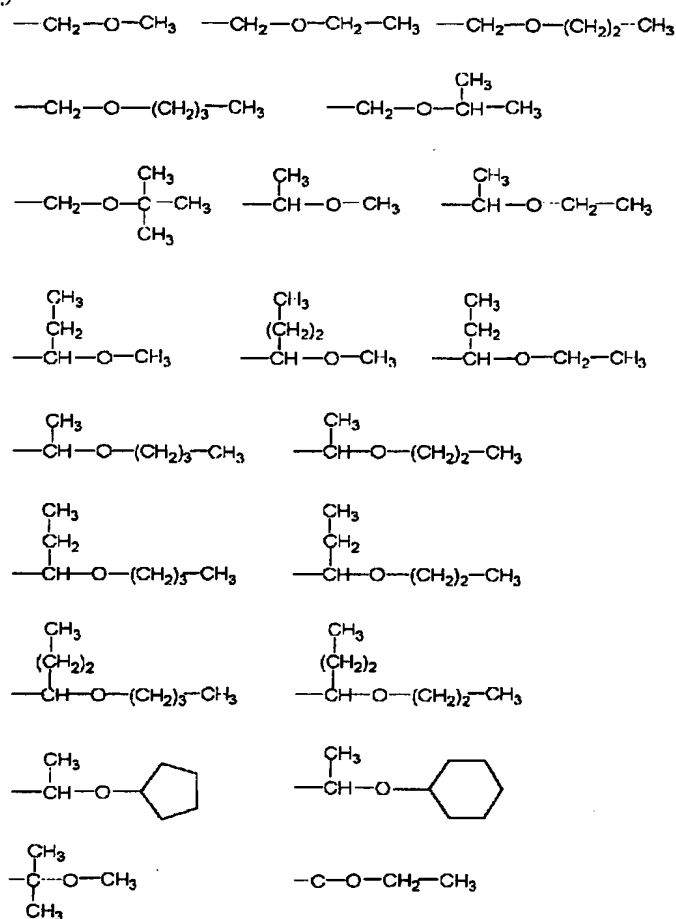
【0021】上記式(4)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0022】

【化10】

9

10



【0023】上記式(4)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。式(4)としては、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0024】次に、式(5)において R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 R^{10} と R^{11} 、 R^{10} と R^{12} 、 R^{11} と R^{12} とは互いに

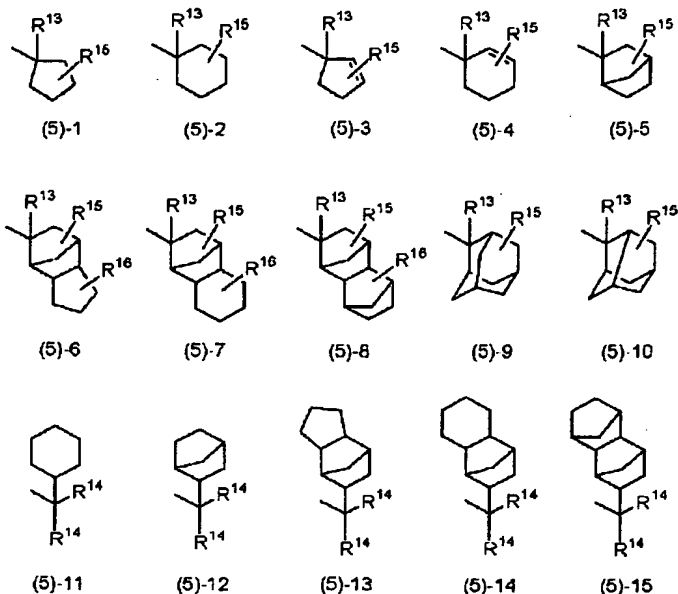
結合して環を形成してもよい。

【0025】式(5)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0026】また、更に式(5)の三級アルキル基としては、下記に示す式(5)-1~(5)-16を具体的に挙げることもできる。

【0027】

【化11】



【0028】ここで、 R^{13} 、 R^{14} は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{15} は水素原子、炭素数1～6のヘテロ原子を含んでもよい1価炭化水素基、又は炭素数1～6のヘテロ原子を介してもよいアルキル基等の1価炭化水素基を示す。ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-OH$ 、 $-OR$ (R は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、以下同じ)、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NR_2$ 、 $-NH$ 、 $-NR-$ として含有又は介在することができる。

【0029】 R^{16} としては、水素原子、又は炭素数1～20、特に1～16のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシアルコキシ基などを挙げることができ、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。具体的には、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、 $tert$ -

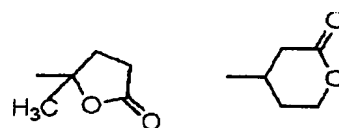
*-ブトキシ基等を例示できる。

【0030】また、 R^2 の酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、 $tert$ -ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【0031】炭素数4～20のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【0032】

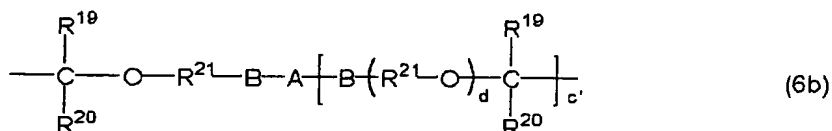
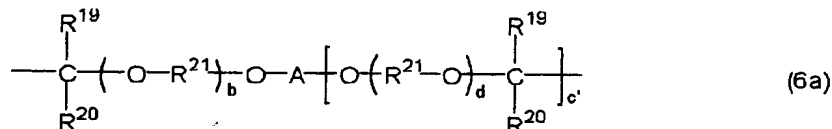
【化12】



【0033】また、 R 及び R^2 の酸不安定基としては、下記一般式(6a)又は(6b)で表される酸不安定基(架橋基)であってもよく、この場合、上記高分子化合物はこの架橋基によって分子間又は分子内で架橋されたものである。

【0034】

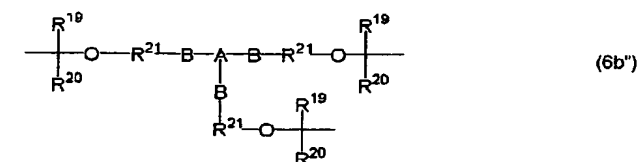
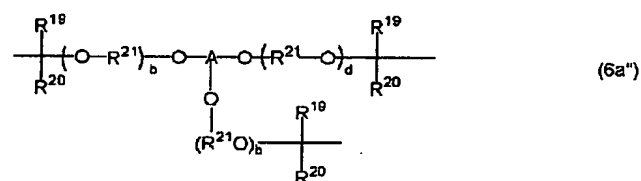
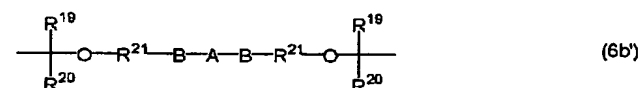
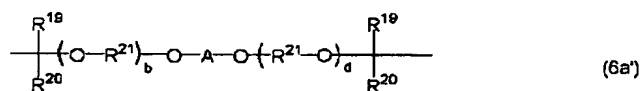
【化13】



【0035】式中、 R^{19} 、 R^{20} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を示

す。又は、 R^{19} と R^{20} は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{19} 、 R^{20} は炭素数 1～8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{21} は炭素数 1～10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 b 、 d は 0 又は 1～10、好ましくは 0 又は 1～5 の整数である。 A は、 c 価の炭素数 1～50 の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されているもよい。 B は $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示す。 c は 2～8、 c' は 1～7 の整数である。

【0036】この場合、好ましくは、 A は 2～4 価の炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン*



【0039】ここで、上記架橋基中の A について説明すると、 A の $c+1$ 価の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数 1～50、特に 1～40 の O 、 NH 、 $N(CH_3)$ 、 S 、 SO_2 等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数 6～50、特に 6～40 のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基

40

*基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数 6～30 のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されているもよい。また、 c' は好ましくは 1～3 の整数である。

【0037】架橋基は、上記式 (6a)、(6b) の c' の値から明らかなように、2 価に限られず、3 価～8 価の基でもよい。例えば、2 価の架橋基としては、下記式 (6a')、(6b')、3 価の架橋基としては、下記式 (6a'')、(6b'') で示されるものが挙げられる。

【0038】

【化14】

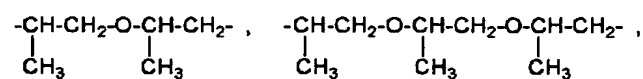
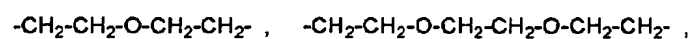
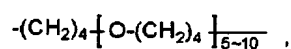
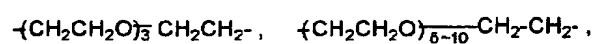
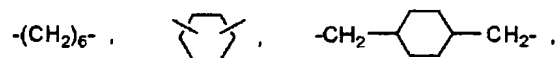
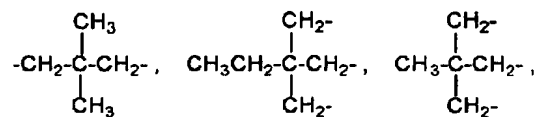
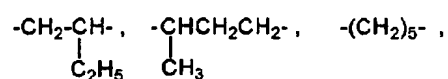
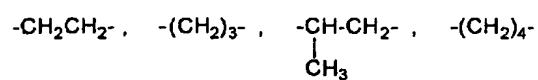
の炭素原子に結合した水素原子が脱離した a' 価 (a' は 3～8 の整数) の基が挙げられ、更に $a+1$ 価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。具体的に例示すると、 A として下記のものが挙げられる。

【0040】

【化15】

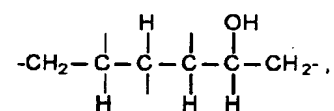
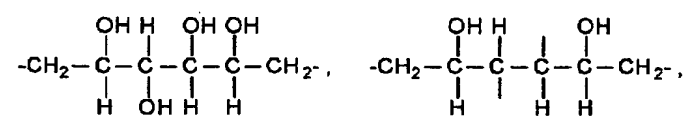
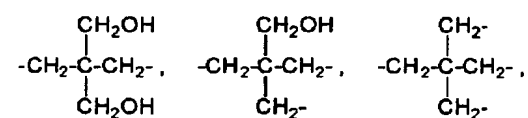
15

16



【0041】

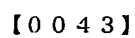
* * 【化16】



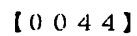
【0042】

【化17】

18

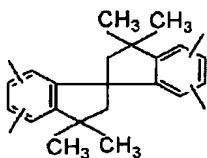
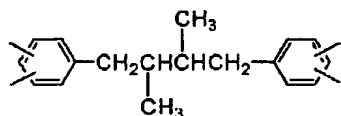


* * 【化 1 8】

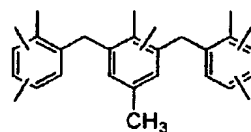
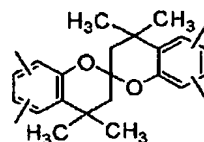


【化 1 9】

19



20



【0045】好ましくは、式(6a)において $R^{1,2}$ がメチル基、 $R^{3,4}$ が水素原子、 b が0、 A がエチレン、1,4-ブチレン又は1,4-シクロヘキシレンである。

【0046】なお、これらC-O-C基を有する架橋基により分子間及び/又は分子内で架橋されている高分子化合物を得る際は、対応する非架橋の高分子化合物とアルケニルエーテルを酸触媒条件下常法により反応させることで合成できる。

【0047】また、酸触媒条件下で他の酸不安定基の分解が進行する場合には上記のアルケニルエーテルを塩酸等と反応させハロゲン化アルキルエーテルとした後、常法により塩基性条件下高分子化合物と反応させ、目的物を得ることができる。

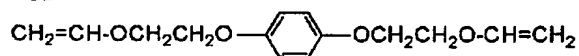
【0048】ここで、アルケニルエーテルの具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパン

トリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサングリオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサングリオールジビニルエーテル、1,4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式(1-1)～(1-31)で示される化合物を挙げることができる。

【0049】

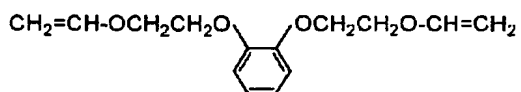
【化20】

21

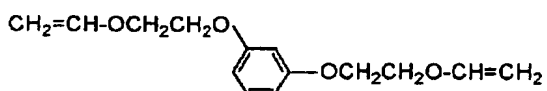


22

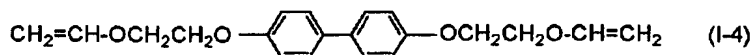
(I-1)



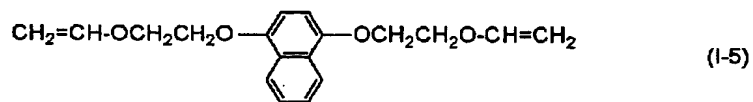
(I-2)



(I-3)



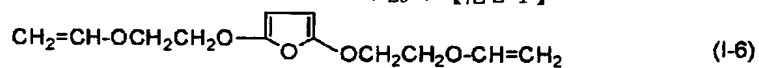
(I-4)



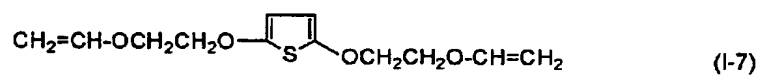
(I-5)

【 0 0 5 0 】

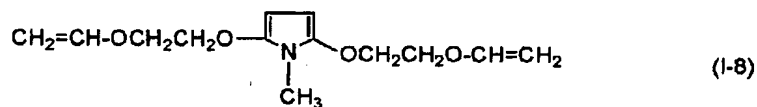
* 20 * 【化 2 1】



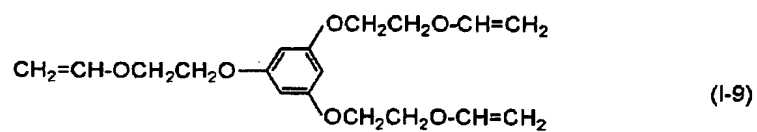
(I-6)



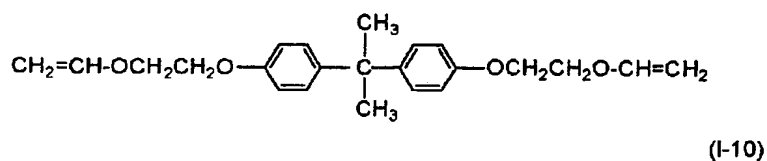
(I-7)



(I-8)



(I-9)



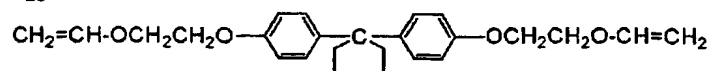
(I-10)

【 0 0 5 1 】

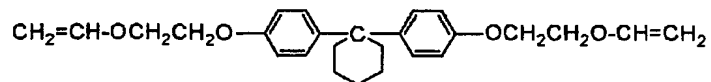
【化 2 2】

23

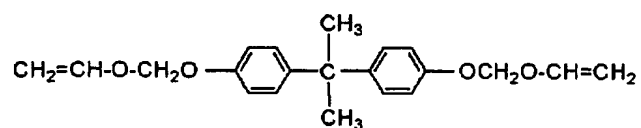
24



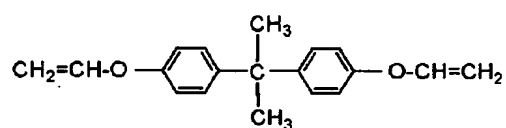
(I-11)



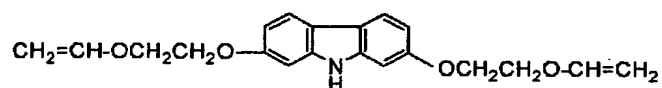
(I-12)



(I-13)

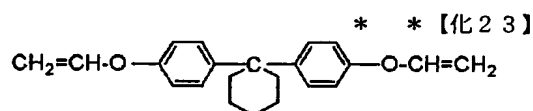


(I-14)

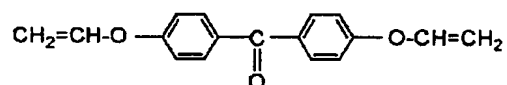


(I-15)

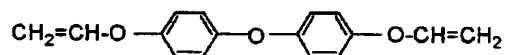
【0052】



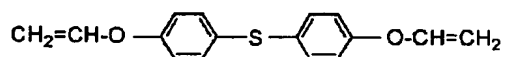
(I-16)



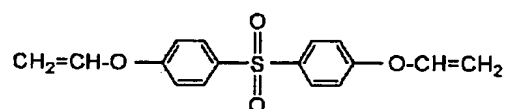
(I-17)



(I-18)



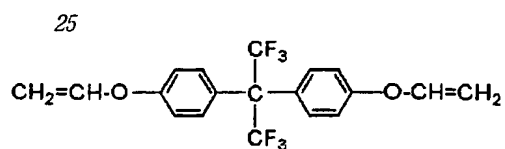
(I-19)



(I-20)

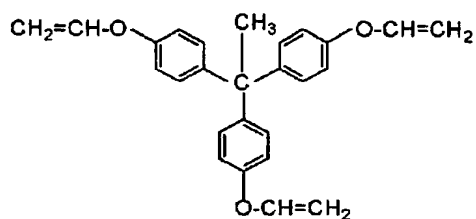
【0053】

【化24】

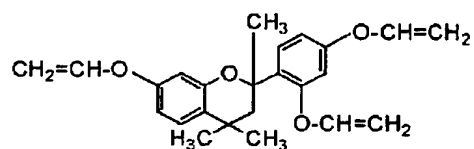


26

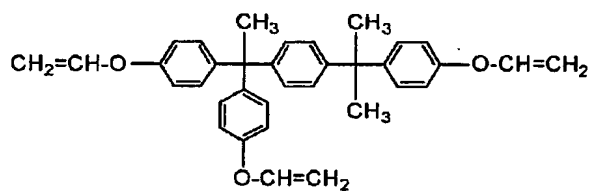
(I-21)



(I-22)

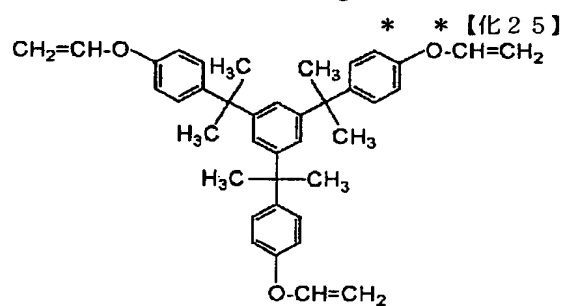


(I-23)

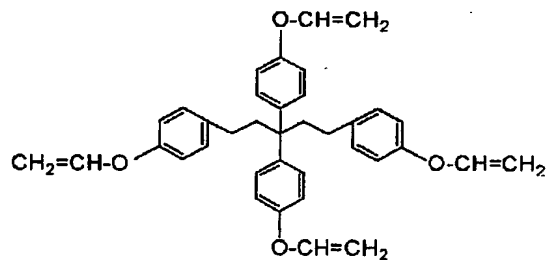


(I-24)

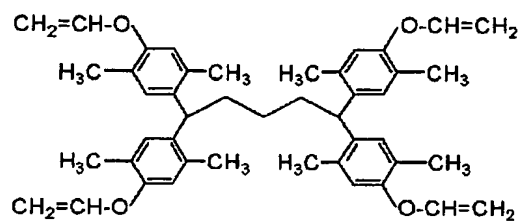
【0054】



(I-25)



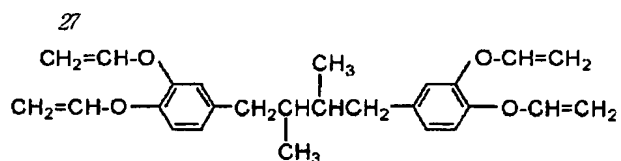
(I-26)



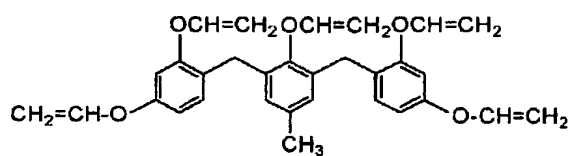
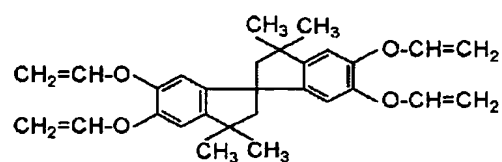
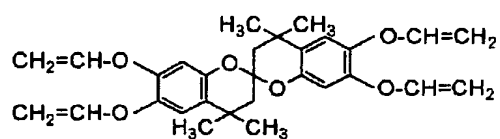
(I-27)

【0055】

【化26】



28

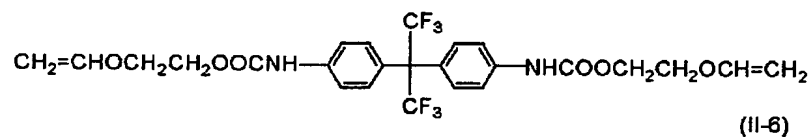
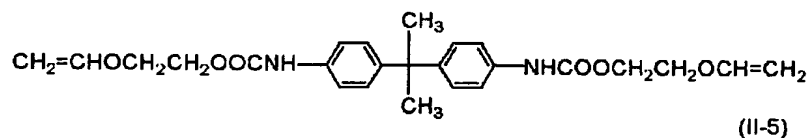
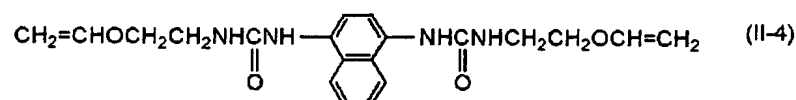
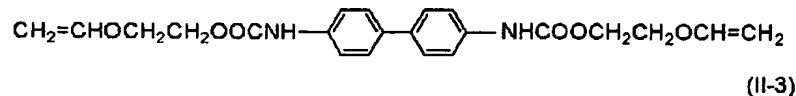
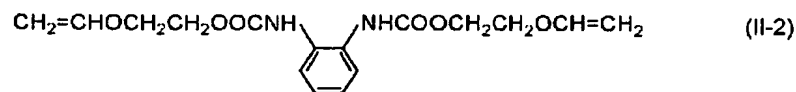
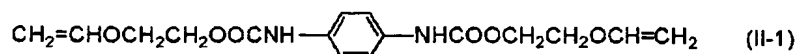


【0056】また、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビ

ニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビニルエーテル等を挙げることができ、更に以下の式(I I-1)～(I I-11)で示されるものを挙げることができるが、上に例示した化合物に限定されるものではない。

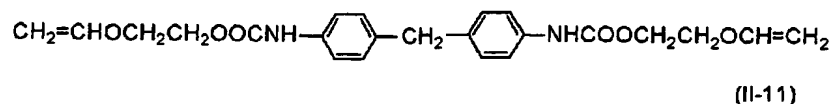
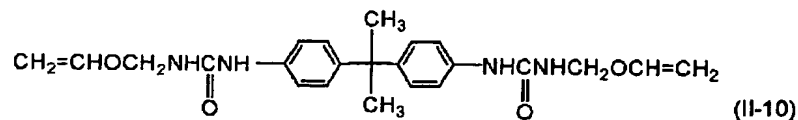
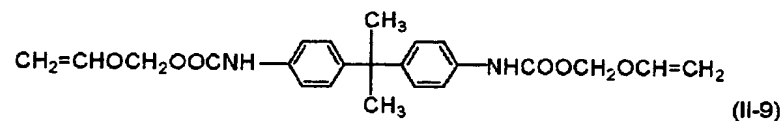
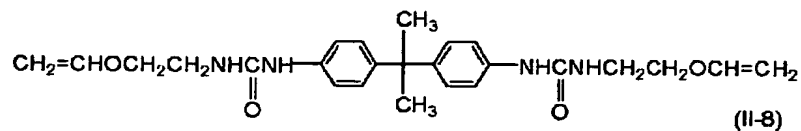
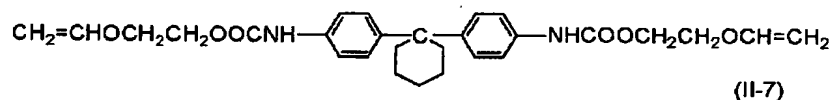
【0057】

【化27】



【0058】

* * 【化28】

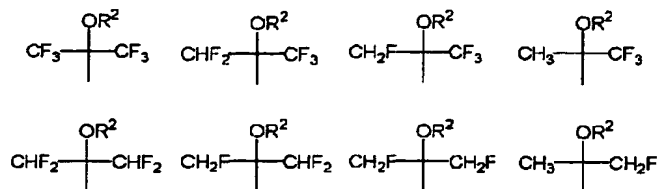


【0059】また、 R^3 は、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状の置換又は非置換の1価炭化水素基

であり、アルキル基、アリール基、アラルキル基等やこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、特

にフッ素原子や OR^2 基などで置換されたものが挙げられる。

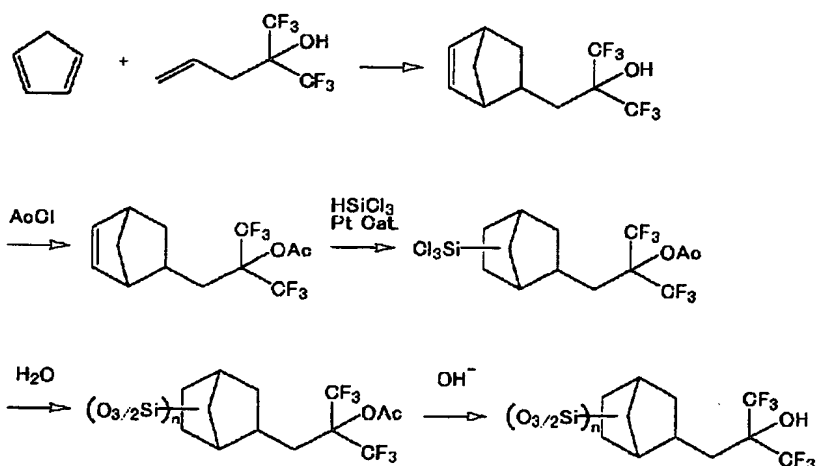
【0060】 R^3 の具体例としては、メチル基、クロロメチル基、エチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、*n*-プロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などの直鎖状アルキル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの分岐状アルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-ノルボルニル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基など * 10



【0063】上記式(1)、(2)において、 m 、 n は $0 \leq m \leq 3$ 、 $0 \leq n \leq 3$ であり、好ましくは $m=3$ 、 $n=3$ である。

【0064】上記式(2)において、 p 、 q 、 r 、 s 、 t 、 u は、 $0 < p < 1$ 、好ましくは $0.05 \leq p \leq 0.95$ 、より好ましくは $0.1 \leq p \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.15 \leq p \leq 0.85$ 、 $0 < q < 1$ 、好ましくは $0.05 \leq q \leq 0.95$ 、より好ましくは $0.1 \leq q \leq 0.9$ 、更に好ましくは $0.15 \leq q \leq 0.85$ であり、また $0 \leq r < 1$ 、 $0 \leq s < 1$ 、 $0 \leq t < 1$ 、 $0 \leq u < 1$ であるが、好ましくは $0 \leq r \leq 0.6$ 、 $0 \leq s \leq 0.6$ 、 $0 \leq t \leq 0.6$ 、より好ましくは $0 \leq r \leq 0.4$ 、 $0 \leq s \leq 0.4$ 、 $0 \leq t \leq 0.4$ 、 $0 \leq u \leq 0.4$ 、更に好ましくは $0 \leq r \leq 0.2$ 、 $0 \leq s \leq 0.2$ 、 $0 \leq t \leq 0.2$ 、 $0 \leq u \leq 0.2$ である。なお、 $p+q+r+s+t+u=1$ である。

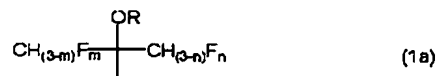
製法例1



【0068】

*どの環状アルキル基等を例示することができる。

【0061】また、式(1)において、下記式(1a)【化29】



で表される基としては、下記の基が例示される。

【0062】

【化30】

※【0065】本発明の高分子化合物の重量平均分子量は、1,000~100,000、特に1,500~50,000であることが好ましい。

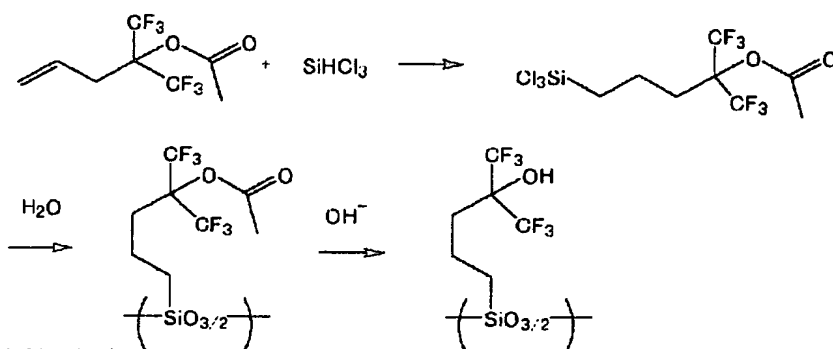
【0066】上記高分子化合物を製造する場合、一般的には例えば下記合成方法によってトリクロロシランあるいはトリアルコキシシランモノマーを合成し、常法により加水分解及び脱水縮重合反応によって高分子化する。縮重合時、フッ素化アルコールのヒドロキシ基はアセチル基あるいはアルキル基で保護しておき、縮重合後に脱保護する。その後、酸不安定基でこのヒドロキシ基を保護することにより、即ち酸不安定基を OH 基に対し部分的に導入することにより、式(1)の繰返し単位を有する高分子化合物を得ることができる。

30 【0067】

【化31】

【化32】

製法例2



【0069】なお、上記一般式(2)において、 $p+q$ の値を1に近い値とし、 r, s, t, u の値を0又は0に近い値とすることが可能であるが、その場合は R^1 で示される基と上記式(1a)で示される基の種類によっては所望の分子量、熱力学的性質等の物理的性質を有する高分子化合物を得ることが不可能又は困難となることがある。この課題を解決する手段として、 r, s, t, u を適当な値に設定することが有効である。その一例として、後述する合成例5の高分子化合物(III)の分子量を4,000以上とすることは同じ仕込み組成のままでは困難であるのに対し、合成例7で t を適当な値に設定することにより、容易に分子量6,000を超える高分子化合物(V)が得られていることが挙げられる。

【0070】本発明のレジスト材料は上記高分子化合物をベース樹脂とするもので、特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけ化学増幅ボジ型として用いることが好ましい。

【0071】この場合、本発明のレジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を必須成分とし、好ましくは(D) 塩基性化合物、及び/又は、(E) 溶解阻止剤を含有することが好ましい。

【0072】ここで、本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチ

ル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0073】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(7)のオニウム塩、式(8)のジアゾメタン誘導体、式(9)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0074】(R^3)、 M^+ 、 K^- (7)

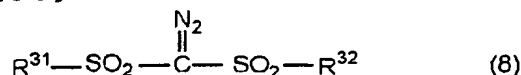
(但し、 R^3 は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

【0075】 R^3 のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 p -メトキシフェニル基、 m -メトキシフェニル基、 o -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 p -tert-ブトキシフェニル基、 m -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレー

ト、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

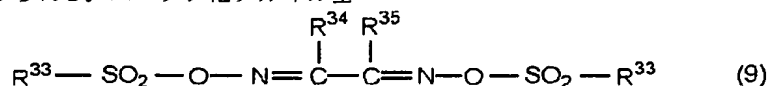
【0076】

【化33】



(但し、 R^{31} 、 R^{32} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0077】 R^{31} 、 R^{32} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基*



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0079】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} 、 R^{32} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0080】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸

*としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0078】

【化34】

ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1

30

40

50

(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸 2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸 2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1, 2, 3-トリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリシレート、5-ノル

ボルネン-2, 3-ジカルボキシイミドール-n-ブチルスルホネート等のイミドールスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-o-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-o-(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【００８１】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂１００部（重量部、以下同じ）に対して０．２～１５部、特に０．５～８部とすることが好ましく、０．２部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、１５部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【００８２】（Ｄ）成分としての塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる（特開平５－２３２７０６号、同５－２４９６８３号、同５－１５８２３９号、同５－２４９６６２号、同５－２５７２８２号、同５－２８９３２２号、同５－２８９３４０号公報等記載）。

【0083】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、

ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0084】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0085】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、*N,N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタ

レン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

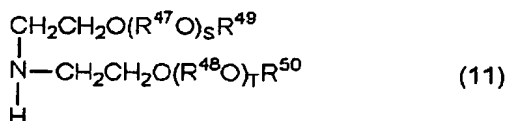
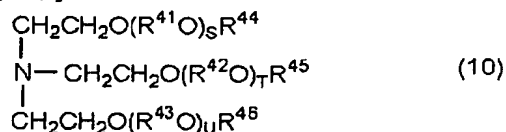
【0086】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モ

ノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル) モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル) ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル) ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ) エチル] ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル) ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル) フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル) イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0087】更に、下記一般式(10)及び(11)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0088】

【化35】



(式中、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} は水素原子を含まない。)

【0089】ここで、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{47} 、 R^{48} のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のもの

であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0090】また、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{49} 、 R^{50} のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0091】更に、 R^{44} と R^{45} 、 R^{45} と R^{46} 、 R^{44} と R^{46} 、 R^{44} と R^{45} と R^{46} 、 R^{49} と R^{50} が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0092】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0093】上記式(10)、(11)の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル}アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ピリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-{(2-メトキシエトキシ)メチル}エチル}アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0094】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又

は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0095】次に、(E)成分としての溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

【0096】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-（1-メチルエチリデン）ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール] 2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス（4'-ヒドロキシフェニル）吉草酸、トリス（4'-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1,1-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[（1,1'-ビフェニル）4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[（4-フルオロフェニル）メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-（4-フルオロフェニル）メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[（2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル）メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[（4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル）メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[（3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル）メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、R²と同様のものが

【0097】好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[（1,1'-ビフェニル）-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチリデン]ビスフェノール-4,4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、ビス（4-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、ビス（4-tert-ブトキシフェ

ニル）メタン、ビス（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、ビス（4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）メタン、ビス（4-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）メタン、ビス（4-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、2,2-ビス（4'-（2''-テトラヒドロピラニルオキシ））プロパン、2,2-ビス（4'-（2''-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4'-tert-ブトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4'-（1''-エトキシエトキシ）フェニル）プロパン、2,2-ビス（4'-（1''-エトキシプロピルオキシ）フェニル）プロパン、4,4-ビス（4'-（2''-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4'-（2''-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4'-tert-ブトキシフェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4'-（1''-エトキシエトキシ）フェニル）吉草酸tert-ブチル、4,4-ビス（4'-（1''-エトキシプロピルオキシ）フェニル）吉草酸tert-ブチル、トリス（4-（2'-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）メタン、トリス（4-（2'-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）メタン、トリス（4-tert-ブトキシフェニル）メタン、トリス（4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）メタン、トリス（4-tert-ブトキシカルボニルメチルフェニル）メタン、トリス（4-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）メタン、トリス（4-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）メタン、1,1,2-トリス（4'-（2''-テトラヒドロピラニルオキシ）フェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-（2''-テトラヒドロフラニルオキシ）フェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-tert-ブトキシフェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-（1'-エトキシエトキシ）フェニル）エタン、1,1,2-トリス（4'-（1'-エトキシプロピルオキシ）フェニル）エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1,1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサノカルボン酸-tert-ブチルエステル、デカ

ヒドロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸-*t*-ブチルエステル、コール酸-*t*-ブチルエステル、デオキシコール酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタンカルボン酸-*t*-ブチルエステル、アダマンタン酢酸-*t*-ブチルエステル、[1, 1'-ビスクロヘキシル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸テトラ-*t*-ブチルエステル]等が挙げられる。

【0098】本発明のレジスト材料中における溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

【0099】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0100】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0101】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピニング等の手法で膜厚が0.1~1.0 μ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~150℃、30秒~5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかけ、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、10秒~5分間、好ましくは80~130℃、30秒~3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1~5%、好ましく

は2~3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒~3分間、好ましくは30秒~2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、126nmのAr₂などのエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。その後、必要に応じ、常法に従い酸素プラズマエッチンにより下地の加工を行うことができる。

【0102】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れている。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0103】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0104】[合成例1] 5-(2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネン

200mlのオートクレーブに、シクロペンタジエン（14.9g）と1, 1-ビストリフルオロメチル-3-ブテン-1-オール（43.8g）を仕込み、180℃で2時間攪拌した。反応混合物を減圧蒸留し、19.6gの5-(2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル)エチル-2-ノルボルネンを得た（沸点84~88℃/3.33kPa）。200mlの3つ口フラスコに水素化ナトリウム（1.9g）とテトラヒドロフラン（90ml）を仕込み、上記のノルボルネン誘導体（18.0g）のテトラヒドロフラン（90ml）溶液を水素の発生に注意し滴下した。30分間室温で攪拌した後、氷冷下、塩化アセチル（8.0g）を1時間かけて滴下し、室温で1時間攪拌した。反応混合物を氷冷した炭酸水素ナトリウム水溶液に注ぎ、水層をジエチルエーテルで抽出した。有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮し、減圧蒸留（沸点90~94℃/3.33kPa）して、目的の5-(2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル

47

ル) エチル-2-ノルボルネン (16.6 g) を得た。
その生成はマススペクトルにより確認した。

【0105】 [合成例2] (2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル) エチル-トリクロロシリルノルボルナン

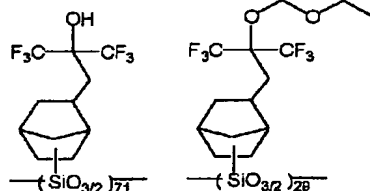
攪拌機、還流器、滴下ロート及び温度計を備えた100 mlの3つ口フラスコに、5-(2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル) エチル-2-ノルボルネン (9.0 g)、20重量%塩化白金酸-イソプロパノール溶液 (0.009 g)、イソオクタン (15 ml) を仕込み、80℃に加熱した。内温が安定した後、トリクロロシラン (4.3 g) を30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃で5時間攪拌した。反応液を減圧蒸留し、(2-アセトキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル) エチル-トリクロロシリルノルボルナン (8.2 g) を沸点98~102℃/10 Paの留分として得た。

【0106】 [合成例3] ポリマー (I)
200 mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン (8.5 g)、トルエン (5 ml)、メチルイソブチルケトン (5 ml)、水 (10 ml) を仕込み、氷冷下、合成例2で得たノルボルナン誘導体 (5.0 g) を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200 mlの3つ口フラスコ中、200℃で12時間攪拌し、重量平均分子量3,200のポリマー (4.1 g) を得た。放冷後、炭酸カリウム (7.7 g)、メタノール (45 ml)、テトラヒドロフラン (55 ml)、水 (10 ml) を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 ml) と水 (10 ml) を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをテトラヒドロフラン (50 ml) に溶解し、メタンスルホン酸 (0.3 g) を加えた後、30℃でエチルビニルエーテル (1.3 g) を加えて3時間攪拌し、濃アンモニア水を加え中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水とアセトンの混合溶液で6回洗浄した後、アセトンに溶媒交換し、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して3.9 gの白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,300のポリマー (I) であることが確認された。

【0107】

【化36】

48

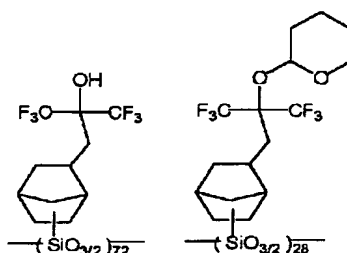


(I)

【0108】 [合成例4] ポリマー (I I)
エチルビニルエーテルの代わりに3, 4-ジヒドロ-2 H-ピランを用いた以外は合成例3と全く同様にして、下記式で示される重量平均分子量3,400のポリマー (I I) (4.0 g) を得た。

【0109】

【化37】



(II)

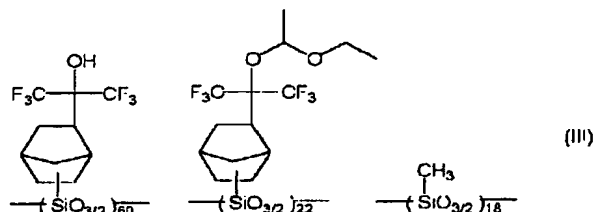
【0110】 [合成例5] ポリマー (I I I)
200 mlの3つ口フラスコに、トリエチルアミン (8.5 g)、トルエン (5 ml)、メチルイソブチルケトン (5 ml)、水 (10 ml) を仕込み、氷冷下、合成例2で得たノルボルナン誘導体 (5.93 g) とトリクロロメチルシラン (0.35 g) の混合物を滴下し、室温で1時間攪拌した。この反応混合物をメチルイソブチルケトンで希釈し、pHが8以下となるまで食塩と塩化アンモニウムの混合水溶液で繰り返し洗浄し、濃縮した。これをトルエンに溶解して濾過し、200 mlの3つ口フラスコ中、200℃で12時間攪拌し、重量平均分子量3,600のポリマー (3.91 g) を得た。放冷後、炭酸カリウム (7.5 g)、メタノール (40 ml)、テトラヒドロフラン (50 ml)、水 (10 ml) を加え、室温で12時間攪拌した。これに飽和塩化アンモニウム水溶液 (50 ml) と水 (10 ml) を加え、水層をエーテルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウム上で乾燥後、濾過、濃縮した。これをテトラヒドロフラン (50 ml) に溶解し、メタンスルホン酸 (0.30 g) を加えた後、30℃でエチルビニルエーテル (1.30 g) を加えて3時間攪拌し、濃アンモニア水を加え中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水とアセトンの混合溶液で6回洗浄した後、アセトンに溶媒交換し、純水に滴下した。晶析物を濾過で集め、純水で洗浄し、真空乾燥して3.72 gの白色粉末を得た。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,800のポリマー (I I I) であることが確認され

49

た。

【0111】

【化38】

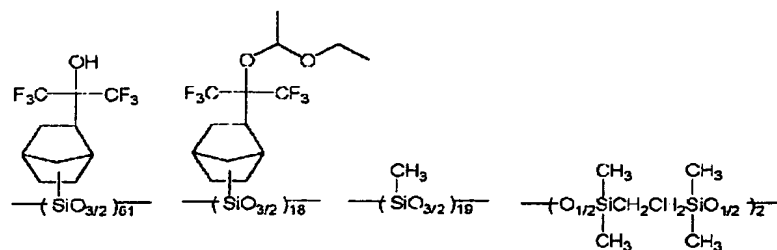


【0112】【合成例6】ポリマー (I V)

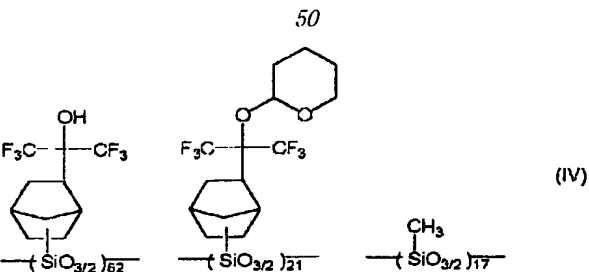
エチルビニルエーテルの代わりに3,4-ジヒドロ-2H-ピランを用いた以外は合成例5と全く同様にして、下記式で示される重量平均分子量3,900のポリマー (I V) (3.79 g) を得た。

【0113】

【化39】



*



【0114】【合成例7】ポリマー (V)

加水分解反応時の原料として、合成例2で得たノルボルナン誘導体 (5.81 g)、トリクロロメチルシリルエタン (0.43 g)、1,2-ビス(クロロジメチルシリル)エタン (0.07 g) の混合物を用いた以外は合成例5と全く同様にして、下記式で示される重量平均分子量6,400のポリマー (V) (3.89 g) を得た。

【0115】

【化40】

*

30

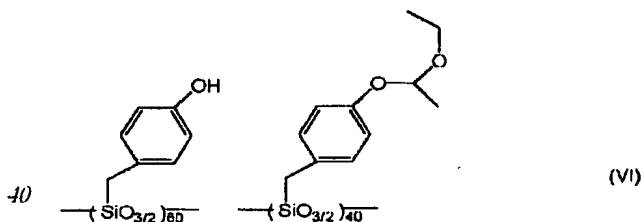
【0116】【比較合成例】反応器に1,200 mlの水を仕込み、30℃で攪拌しながらトリクロロ-p-メトキシベンジルシラン487.2 g (2.0 mol) 及びトルエン600 mlの混合液を2時間かけて滴下し、加水分解を行った。その後分液操作により水層を除去し、有機層は水層が中性になるまで水洗を行った。有機層へヘキサメチルジシラザン80 gを添加し5時間還流を行った。冷却後、トルエン並びに未反応のヘキサメチルジシラザンをエバポレーターによって留去し、次いでアセトニトリル400 gに溶解した。この溶液中に60℃以下でトリメチルシリルヨード480 gを滴下し、60℃で10時間反応させた。反応終了後、水200 gを加えて加水分解を行い、次いでデカントによりポリマー層を得た。溶媒をエバポレーターで除去後、ポリマーを真空乾燥することにより、ポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)330 gを得た。このポリマーの分子量をGPCによって測定したところ、Mw=3,500であった。

【0117】2 Lのフラスコ中で上記のポリ(p-ヒドロキシベンジルシルセスキオキサン)160 gをジメチルホルムアミド1,000 mlに溶解した後、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加し、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル19.0 gを添加した。1時間反応させた後、濃アンモニア水により中和し、水10 L

に中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500 mlに溶解させ、水10 Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。NMRとGPC分析の結果、このものは下記式で示される重量平均分子量3,800のポリマー (VI) であることが確認された。

【0118】

【化41】



40

【0119】次に、上で得られたポリマーの光透過率を下記方法により評価した。結果を表1に示す。

ポリマーの光透過率測定：得られたポリマー1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 10 gに十分に溶解させ、ポアサイズ0.2 μmのフィルターで濾過して、ポリマー溶液を調製した。ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティング、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100 nmのポリマー層をMgF₂基板上に作成し

50

た。真空紫外光度計（日本分光製、VUV200S）を用いて波長248nm、193nm、157nmにおける光透過率を測定した。

*【0120】

【表1】

*

| ※ リマー | 光透過率 248nm (%) | 光透過率 193nm (%) | 光透過率 157nm (%) |
|-------------|----------------|----------------|----------------|
| I (合成例 3) | 93 | 85 | 70 |
| II (合成例 4) | 95 | 87 | 75 |
| III (合成例 5) | 95 | 86 | 70 |
| IV (合成例 6) | 96 | 89 | 74 |
| V (合成例 7) | 94 | 80 | 69 |
| VI (比較合成例) | 85 | 7 | 25 |

【0121】耐ドライエッチング性試験：上記ポリマー2gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10gに十分溶解させ、0.2μmのフィルターで濾過してポリマー溶液を調製した。このポリマー溶液をSi基板にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ300nmのポリマー層をSi基板上に作成した。下記の条件でドライエッチングを行い、ポリマーのエッチング耐性を評価した。

O₂ ガスでのエッチング試験：東京エレクトロン株式会社製ドライエッチング装置TE-8500Pを用い、エッチング前後のポリマーの膜厚差を求めた。結果を表2に示す。

【0122】エッチング条件は下記に示す通りである。

Press 60Pa
Power 600W
Ar 40ml/min
O₂ 60ml/min
Gap 9mm
Time 60sec

【0123】

【表2】

| ※ リマー | O ₂ 系ドライエッチング速度(nm/min) |
|-------------|------------------------------------|
| I (合成例 3) | 92 |
| II (合成例 4) | 93 |
| III (合成例 5) | 94 |
| IV (合成例 6) | 95 |
| V (合成例 7) | 91 |
| IV (比較合成例) | 110 |

【0124】【実施例、比較例】表3に示す組成のレジスト液を調製した。一方、シリコンウエハーにDUV-30（日産化学製）を55nmの膜厚で成膜し、KrFエキシマレーザー（波長248nm）に対する反射率を1%以下に抑えた基板を作成した。次に、上記のレジスト液をこの基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジスト膜の厚さを100nmとした。これをエキシマレーザーテッパ（ニコン社、NSR-S202A, NA-0.6, σ0.75, 2/3輪帯照明）を用いて露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で30秒間現像を行って、ポジ型のパターンを得た。得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表3に示す。

評価方法：0.20μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量を最適露光量（E_{op}）＝感度（mJ/cm²）として、この露光量において分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度（μm）とした。

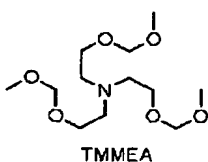
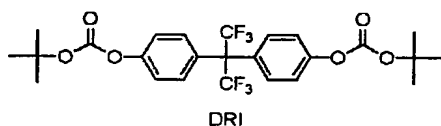
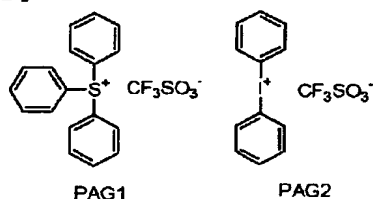
30 【0125】

【表3】

54

| ポリマー (重量部) | 酸発生剤 (重量部) | 塩基 (重量部) | 溶解 阻止剤 (重量部) | 溶媒 (重量部) | 感度 (mJ/cm ²) | 解像度 (μm) |
|----------------------------|---------------|------------------|--------------------|------------------|-----------------------------|-------------|
| I (合成例 3) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 30 | 0.18 |
| II (合成例 4) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 20 | 0.18 |
| I (合成例 3) (100) | PAG1 (2) | トリエタノール (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 32 | 0.18 |
| I (合成例 3) (100) | PAG1 (2) | TMMEA (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 27 | 0.17 |
| I (合成例 3) (100) | PAG2 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 22 | 0.17 |
| I (合成例 3) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | DRI (10) | PGMEA (1,000) | 28 | 0.18 |
| III (合成例 5) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 31 | 0.17 |
| IV (合成例 6) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 22 | 0.16 |
| V (合成例 7) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 32 | 0.18 |
| III (合成例 5) (100) | PAG1 (2) | トリエタノール (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 33 | 0.17 |
| III (合成例 5) (100) | PAG1 (2) | TMMEA (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 29 | 0.17 |
| III (合成例 5) (100) | PAG2 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 24 | 0.16 |
| III (合成例 5) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | DRI (10) | PGMEA (1,000) | 30 | 0.16 |
| VI (比較 合成例) (100) | PAG1 (2) | トリブチルアン (0.1) | - | PGMEA (1,000) | 28 | 0.18 |

【化 4 2】



【0127】表1～3の結果より、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、従来提案されているベンジルシルセスキオキサンタイプと同程度の解像力と感度を満たし、エッチング後の膜厚差が小さいことより、優れた耐ドライエッチング性を有していることがわかった。更にVUV領域での光透過率が非常に高く、F₂リソグラフィ、あるいはArFリソグラフィにおいても有望な材料であることがわかった。

フロントページの続き

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマコード* (参考) |
|----------------------------|-------|---------------|--------------------------------|
| G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 | G 0 3 F 7/075 | 5 1 1 |
| 7/40 | 5 2 1 | 7/40 | 5 2 1 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 | 5 0 2 R |
| (72) 発明者 石原 俊信 | | F ターム (参考) | 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC04 |
| 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 | | | AC06 AC08 AD03 BE00 BE10 |
| 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 | | | BG00 CC03 CC20 FA03 FA12 |
| (72) 発明者 渡辺 淳 | | | FA17 FA41 |
| 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 | | 2H096 | AA00 AA25 BA11 BA20 EA03 |
| 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 | | | EA05 EA06 FA01 GA08 HA23 |
| (72) 発明者 久保田 透 | | | HA24 |
| 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 | | 4J002 | CP031 CP081 CP191 EB116 |
| 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 | | | EJ028 EJ038 EN017 EN057 |
| (72) 発明者 河合 義夫 | | | EU047 EU077 EU117 EU137 |
| 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 | | | EV216 EV246 EV296 FD206 |
| 信越化学工業株式会社合成技術研究所内 | | | FD207 FD208 GP03 |
| | | 4J035 | BA01 BA12 CA071 CA082 |
| | | | CA151 CA161 HA01 LB16 |